

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-273372

(P2000-273372A)

(43) 公開日 平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 11/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

テ-マ-ト\* (参考)

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-77888

(22) 出願日 平成11年3月23日 (1999. 3. 23)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 太田 等

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 青山 哲也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性インク、記録方法、記録物

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明のインクジェット記録用水性インクは、少なくとも、水、着色剤、カチオン性水溶性ポリマー、及び1, 2-アルキルジオールから構成されている。

【効果】 印刷物の耐水性、にじみの少ない印刷品質および印刷安定性をもつ信頼性の高い水性インクを提供することが可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、水、着色剤、カチオン性水溶性ポリマー、及び1，2-アルキルジオールから構成されることを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

【請求項2】 前記ジオールが、アルキル基がC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>の範囲で形成される低級1，2-アルキルジオールであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項3】 前記ジオールが、1，2-ペンタンジオールおよび／または1，2-ヘキサンジオールであることを特徴とする請求項1～2に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項4】 前記ジオールが、インクに対して0.5～20wt%の範囲で含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項5】 前記着色剤が、アルカリ可溶性であり、有機性の染料あるいは顔料から選ばれることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項6】 前記着色剤が、インクに対して0.5～20wt%の範囲で含まれることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項7】 前記カチオン性水溶性ポリマーが、分子中に少なくともエチレンイミン、ビニルアリルアミン、アリルアミン、N-置換アルキルアリルアミン、およびジアリルアミンから選ばれる構造を有していることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項8】 前記カチオン性水溶性ポリマーが、インクに対して0.1～20wt%の範囲で含まれることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項9】 さらに酸性物質を含むことを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項10】 さらに塩基性物質を含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項11】 前記塩基性物質が、アルカリ金属類あるいはアルカリ土類金属類の水酸化物であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項12】 前記インクに、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤および／または糖類から選ばれる保湿剤を含むことを特徴とする、請求項1～11のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項13】 前記保湿剤を、インク全量に対して5～50wt%の範囲で含むことを特徴とする、請求項1～12のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項14】 前記インクに、さらに低級アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類、ノニオン性界面活性剤のいずれかから選ばれる浸透促進剤を含むことを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

10 【請求項15】 前記浸透促進剤のうち、セロソルブ類および／またはカルビトール類を、インク全量に対して5wt%以下の範囲で含むことを特徴とする、請求項1～14のいずれか一項に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項16】 水性インクを付着させて記録媒体に画像形成を行う記録方法であって、請求項1～15のいずれか一項に記載の水性インクを用いることを特徴とする、記録方法。

20 【請求項17】 水性インクの液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて画像形成を行うインクジェット記録方法であって、請求項1～16のいずれか一項に記載の水性インクを用いることを特徴とする、記録方法。

【請求項18】 請求項16または17に記載の記録方法によって記録が行われたことを特徴とする、記録物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐水性のあるインクジェット記録用水性インクに関する。

## 【0002】

30 【従来の技術】インク組成物に求められる特性としては、インクによって得られた印刷画像において、良好な耐水性とにじみの少ない画像を実現できることが重要である。さらに、長期間にわたって不具合の発生しない長期信頼性（例えば印刷安定性）を確保することが重要である。

【0003】良好な耐水性を実現するためには、以下に例示するように、従来カチオン性樹脂とアニオン性染料とが組み合わせて用いられてきた。

40 【0004】例えば、特開昭62-119280号公報には、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とからなるインクが開示されており、このような組み合わせで耐水性が発現されるとしている。また、特公平7-91494号公報には、ヒドロキシアリル化ポリアリルアミンポリマーと染料とからなるインクが開示されており、この組み合わせで耐水性が発現するとしている。

50 【0005】また、特開平2-255876号、特開平2-296878号、および特開平3-188174号各公報には、分子量300以上の一級アミノ基を有するポリアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤とからな

るインクが開示されている。

【0006】ここでは、一級アミノ基とアニオン染料の組み合わせにおいて耐水性が発現されるとしている。

【0007】さらに、特開平7-305011号公報には、塩基性水溶性高分子と、揮発性塩基をカウンターイオンとするアニオン染料と、揮発性塩基をカウンターイオンとする緩衝剤とからなる水性インクが開示されている。揮発性塩基によりインク中における高分子の解離を抑制し、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料間の造塩反応を進行させて、耐水性を得るとされている。

【0008】以上に挙げた公報に開示されている方法では、アニオン性染料を含むインクにカチオン性樹脂を添加して耐水性を与えており、耐水性は記録媒体上で染料アニオンと樹脂カチオンが反応することにより発現すると考えられる。これは、インク中では各々がイオン化して溶解しているが、記録媒体上に印刷すると、紙のpHの影響を受けてインクのpHが低下することにより両者が水不溶性の塩として析出して、耐水化すると推定される。

【0009】さらに、にじみの少ない画像を実現することも重要となる。その際、インクが記録媒体上で均一・迅速に浸透すると、にじみの少ない鮮明な画像が得られる。そのために、以下に例示するように、種々の添加剤が検討されてきた。

【0010】米国特許第5156675号明細書にはジエチレングリコールモノブチルエーテルを添加すること、また米国特許第5183502号明細書にはアセチレングリコール系の界面活性剤であるサーフィノール465（商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）を添加すること、さらには米国特許第5196056号明細書にはジエチレングリコールモノブチルエーテルとサーフィノール465の両方を添加することなどが開示されている。あるいは米国特許第2083372号明細書にはジエチレングリコールのエーテル類をインクに用いること、また特開平7-157698号公報には1, 2-アルキルジオールを添加することなどが開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし以上述べたインクでは、以下に述べる問題点があった。

【0012】上述した米国特許第5156675号、米国特許第5183502号、米国特許第5196056号および米国特許第2083372号各明細書に開示されている浸透促進剤を用いた場合では、インクの記録媒体に対する浸透速度が不十分な場合があり、また、様々な紙の成分が混じっていてその浸透速度が異なるものの集合体である再生紙において、それらの浸透速度の差によって均一に浸透できずににじんでしまう場合があった。

【0013】また、これら浸透促進剤を用いた場合、特にジエチレングリコールモノブチルエーテルなどは、プラスチックやヘッド構成材料などのプリンタ部材に対して親和性があり、インクの浸透性を向上する目的で多量に加えると、高温環境下において膨潤・溶解などの悪影響が発生する場合があった。そのために、インクの浸透性とプリンタ部材への安定性を確保する目的で、添加量を制限することで双方のバランスをとるように従来は対応していた。しかし、耐水性を付与する目的でこのインクにカチオン性水溶性ポリマーを添加した場合、インクpHが高騰してしまう。そうすると、これら浸透促進剤の影響が顕著となり、特に高温環境下では、浸透性を必要最小限確保できる添加量においてもプリンタ部材を劣化させてしまうことを、本発明者らは確認している。

【0014】さらに、近年来印刷物の保存性向上の目的で、紙が中性紙化・アルカリ紙化してきているが、従来のカチオン性水溶性ポリマーを含むインクを用いて、特に高アルカリ性を示す紙に印刷した場合、その画像に水滴が付着してそのまま乾燥するような極端な状況下では、画像上に水滴が局在しているためにそこへ染料アニオンと樹脂カチオンがイオン化して再溶解する現象が発生し、カチオン性水溶性ポリマーの構造によっては所望の耐水性が得られない場合があった。

【0015】また、特開平7-157698号公報に開示されているインクを用いた場合では、印刷物に耐水性を与えることができない。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明による水性インクは、少なくとも、水、着色剤、カチオン性水溶性ポリマー、及び1, 2-アルキルジオールから構成されることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明者らは、今般、特定構造の物質とカチオン性水溶性ポリマーを含んだ水性インクによって、印刷物の耐水性、にじみの少ない印刷品質および印刷安定性をもつ信頼性の高い水性インクを提供することが可能になることを見出した。

【0018】本発明によるインクジェット記録用水性インクは、少なくとも、水、着色剤、カチオン性水溶性ポリマー、及び1, 2-アルキルジオールから構成される。

【0019】1, 2-アルキルジオールをインクに添加すると、従来用いられてきたジエチレングリコールモノブチルエーテル、サーフィノール465などの浸透促進剤を全く用いずに、あるいは少量の添加量で、紙種に関らずインクが均一・迅速に浸透する効果がある。そのため、浸透力の異なる再生紙であってもにじみが少ない鮮明な画像が得られる。

【0020】さらに、高温環境下で使用した場合でもプラスチックやヘッド構成材料などのプリンタ部品に対す

る膨潤・溶解などの悪影響が発生せず、長期にわたる安定した吐出が可能となる。

【0021】また、この画像の耐水性は、水滴が付着してそのまま乾燥するような極端な状況下においても、画像表面に存在する1, 2-アルキルジオール、の寄与により水滴の紙への浸透・拡散速度が速くなるために、画像上に水滴が局在することがない。そのため、高アルカリ性を示す紙に記録した画像の場合でも、使用するカチオン性水溶性ポリマーの構造によらず、水滴に染料アニオンと樹脂カチオンがイオン化して再溶解する前に水が拡散するため、優れた耐水性を示す。

【0022】1, 2-アルキルジオールは、本発明の水溶性インクにおいて、浸透性の向上が得られる。また、低級アルコールを用いたインクの場合と比較して、可燃性ではなく、悪臭もなく、また揮発性も高くなく、安全性が向上する。

【0023】1, 2-アルキルジオールとしては、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ヘプタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-ノナンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 2-テトラデカンジオール、1, 2-ヘキサデカンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロオクタンジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、5-ヘキサン-1, 2-ジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、3-メトキシ-1, 2-プロパンジオール、3-エトキシ-1, 2-プロパンジオール、3-アリロキシ-1, 2-プロパンジオール等が挙げられる。

【0024】1, 2-アルキルジオールは、特にアルキル基が4~10個の炭素原子で構成されていることが好ましい。炭素数が4以上であれば所望の浸透性が得られ、かつ蒸気圧が低くなるためにヘッドのノズルからの蒸発が少なく、目詰まりが発生しにくくなる。また、炭素数が10以下であれば、水溶性が保持できるため、インク中で安定的に溶解することができる。

【0025】また、水性インク全重量に対して0.5~20wt%の範囲で添加することが望ましい。0.5wt%以上であれば、所望の浸透性が得られ、20wt%以下であれば、インクジェット記録方式に適切な粘度に調整しやすい。

【0026】これらは単独、あるいは複数種混合して用いることができる。なお、本発明に用いることが可能な1, 2-アルキルジオールは、ここに記載したものに限定されるものでなく、本要件に該当するものであれば、いずれも用いることができる。

【0027】本発明による水性インクにおいて、水は主溶媒であり、着色剤およびカチオン性水溶性ポリマー、1, 2-アルキルジオール、さらには必要に応じて添加される保湿剤、浸透促進剤などを溶解して保持するもの

である。この水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いると、水性インクを長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0028】本発明による水性インクに含まれる着色剤は、染料、顔料のいずれであってもよい。ここで、アルカリ可溶性とは、アルカリ性の媒体に溶解する有色物質を指しており、分子中に含まれる水溶性基が酸性または塩基性の解離性基、あるいは非解離性の官能基、さらにそれらを複数種含むものであってもよい。また、アルカリに溶解するのであれば酸性溶液に溶解する有色物質であってもよい。

【0029】着色剤は、アルカリに溶解することにより、カチオン性水溶性ポリマーに親和性がある。一方、このポリマーは紙の繊維にも親和性が高いため、印刷後はポリマーが紙繊維に固定され、さらに着色剤とポリマーが水不溶性の塩となって紙に固定して、耐水性が得られると推定される。

【0030】着色剤は、より好ましくは有機性の染料または有機性の顔料から選択される。これらは、重量当たりの発色濃度が高く、色彩が鮮やかなためインクに用いるのに適している。

【0031】着色剤は、水性インク全重量に対して0.5~20wt%の範囲で添加することが望ましい。0.5wt%以上であれば、インクジェット記録方式により印刷した印刷物は十分な光学濃度を示すことができる。20wt%以下であれば、インクジェット記録方式に適切な粘度に調整しやすい。

【0032】着色剤のなかで染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建染染料または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0033】また顔料とは、カラーインデックスにおいて顔料に分類されるものから選ばれる。顔料は一般的に水に不溶の有機性有色物質とされるが、一部にはアルカリ可溶のものもあり、それらの中から選ばれる。

【0034】染料および顔料は、具体的には黄色系としては、C. I. アシッドイエロー1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165、C. I. ダイレクトイエロー1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、110、132、14



7

2、144、C. I. リアクティブイエロー1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42、C. I. フードイエロー3、4、C. I. ソルベントイエロー15、19、21、30、109、C. I. ピグメントイエロー23等が挙げられる。

【0035】また、赤色系としては、C. I. アシッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、C. I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. I. リアクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、C. I. ソルバイズレッド1、C. I. フードレッド7、9、14、C. I. ピグメントレッド41、48、54、57、58、63、68、81等が挙げられる。

【0036】また、青色系としては、C. I. アシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、199、203、204、205、229、234、236、249、C. I. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249、C. I. リアクティブブルー1、2、3、



特開2000-273372

8

4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、C. I. ソルバイズバットブルー1、5、41、C. I. バットブルー29、C. I. フードブルー1、2、C. I. ベイシックブルー9、25、28、29、44、C. I. ピグメントブルー1、17等が挙げられる。

【0037】更に、黒色系としては、C. I. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、C. I. ダイレクトブラック17、19、22、32、35、38、51、56、62、71、74、75、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168、171、195、C. I. リアクティブブラック1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、C. I. ソルバイズバットブラック1、C. I. フードブラック2等が挙げられる。

【0038】これらの着色剤は単独、あるいは複数種混合して用いることができる。なお、本発明に用いることが可能な着色剤は、ここに記載したものに限定されるものでなく、本要件に該当するものであれば、いずれも用いることができる。

【0039】本発明において用いられるカチオン性水溶性ポリマーは、インク中では溶解しており、インクジェット記録装置にて印刷した後は記録媒体上に着色剤を固定して耐水性を与えるものである。

【0040】カチオン性水溶性ポリマーは、分子中に少なくともエチレンイミン、ビニルアミン、アリルアミン、N-置換アルキルアリルアミン、ジアリルアミンから選ばれる構造を有していることが好ましい。分子中にカチオン性の構造があるために、アルカリ可溶の着色剤と相互作用をする事ができ、印刷後に耐水性を発現できるものと推定される。カチオン性水溶性ポリマーは、上述の構造のみを単独で有しているポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリ(N-置換アルキルアリルアミン)、ポリジアリルアミンのホモポリマーであれば、何れも用いることが可能である。また、他の一級、二級、三級、四級アミンの官能基を含む樹脂であってもよい。さらに少なくとも上述の構造を含む共重合体であっても用いることができる。例えば、アクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリレートなどのメタクリル酸ヒドロキシエステル、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、アクリル酸、マレイン酸、二酸化硫黄などとの共重合体を用いることができる。

【0041】カチオン性水溶性ポリマーは具体的には、ポリエチレンイミン誘導体としてエポミンSP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-103、SP-110、SP-200、P-1000（以上いずれも商品名、株式会社日本触媒製）、ポリビニルアミン誘導体（三菱化学株式会社製）、ポリアリルアミン誘導体としてPAA-L、PAA-HC1-L、PAA-10C、PAA-CH<sub>3</sub>COOH-S、PAA-D11-HC1、ポリジアリルアミン誘導体としてPAS-A-1、PAS-A-5、PAS-H-5L、PAS-J-81、PAS-880、PAS-92、PAS-M-1、PAS-410、ポリアリルアミン塩酸塩誘導体としてダンフィックス723、ダンフィックス202、ダンフィックス303、ダンフィックスNK、ダンフィックスF、ダンフィックス707、ダンフィックス808、ダンフィックスT、ダンフィックス505RE、ダンフィックス5000、ダンフィックス7000、ダンフィックスPAA、ダンフィックスHC（以上いずれも商品名、日東紡績株式会社製）、ポリ（N-置換アルキルアリルアミン）誘導体（日東紡績株式会社製）などが挙げられる。

【0042】これらのカチオン性水溶性ポリマーは単独、あるいは複数種混合して用いることができるが、水性インク全量に対して0.1～20wt%の範囲で添加することが望ましい。0.1wt%以上であれば、インクジェット記録方式により印刷した印刷物は耐水性が得られる。20wt%以下であれば、インクジェット記録方式に適当な粘度に調整しやすい。なお、本発明はここに記載したカチオン性水溶性ポリマーに限定されるものでなく、本要件に該当するものであれば、いずれも用いることができる。

【0043】また、本発明のインクには、さらに酸性物質を含んでなることができる。酸性物質を加えることにより、インクのpHをより広範囲に調製できる。酸性物質は、インクに直接添加、あるいはカチオン性水溶性ポリマーと酸性物質とからなる塩としてインクに添加するいずれも方法であっても良い。具体的には、塩酸、臭素酸、フッ酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、あるいは蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、トルエンスルホン酸などの有機酸が好ましい。

【0044】さらに本発明による水性インクは、塩基性物質を含んでなることができる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ラジウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、アンモニアなどの無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチル

アミン、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、ペンチルアミンなどのモノー、ジーあるいはトリー低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミンなどの低級アルキル低級ヒドロキシアルコキシアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミンなどの低級アルキル低級アルコキシアミン類、2-アミノエタノール、2-（ジメチルアミノ）エタノール、2-（ジエチルアミノ）エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリイソプロパノールアミンなどのモノー、ジーあるいはトリー低級ヒドロキシアルキルアミン類、イミノビスプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロパンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなどの有機アミンを挙げることができる。

【0045】これら塩基性物質は、水性インク中において、どのような組み合わせにおいても、カチオン性水溶性ポリマーと着色剤を安定的に溶解させ、それを保持する作用を示す。例えば、本発明の水性インクに用いることのできるカチオン性水溶性ポリマーと特定の着色剤とを組み合わせることでインクとする場合、単純に混合しただけでは溶解しない場合があるが、これら塩基性物質を加えると、安定的に溶解できるようになる。

【0046】本発明は、さらに蒸気圧が純水よりも小さい水溶性有機溶剤および／または糖類から選ばれる保湿剤を含むことができる。

【0047】保湿剤を含むことにより、インクジェット記録方式において、水分の蒸発を抑制してインクを保湿することができる。また、水溶性有機溶剤であれば吐出安定性を向上させたり、インク特性を変化させることなく粘度を容易に変更することができる。

【0048】水溶性有機溶剤は溶質を溶解する能力を持つ媒体を指しており、有機性で蒸気圧が水より小さい水溶性の溶媒から選ばれる。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、γ-ブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が望ましい。

【0049】また糖類は、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が好ましい。

【0050】保湿剤は、インク全量に対して5～50wt%の範囲で添加することがより好ましい。5wt%以上であれば、保湿性が得られる。また、50wt%以下

であれば、インクジェット記録に用いられる粘度に調整しやすい。

【0051】さらに本発明の好ましい態様によれば、本発明による水性インクは、次のような有機溶剤をさらに含んでなることができる。すなわち、本発明による水性インクは、イミダゾール、メチルイミダゾール、ヒドロキシイミダゾール、トリアゾール、ニコチンアミド、ジメチルアミノピリジン、ε-カプロラクタム、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、乳酸アミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-プロパンスルトン、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、1-メチロール-5, 5-ジメチルヒダントイン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン、エチレン尿素、プロピレン尿素、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリジノン、2-ピロリジノン、アセトアミド、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、グアニジン、グアニジノ酢酸、グアニチジン、アミノグアニジン、カナバニン、アルギニノコハク酸、アルギニン、ピグアニド、ピラジン、ヘキサヒドロピラジン、トリアジン、ピリダジン、シトシン、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、テトラゾール、チアゾール、1, 2, 3-チアジアゾール、プリン、グアニン、グアニシン、メチルグアニン、カフェイン、キサンチンなどを含んでなることができる。これら有機溶剤の添加によって、例えばインクを冷却した際にも析出が生じることがなく、またそのような環境下でも安定して印刷が実施できる。

【0052】本発明によるインクには、さらに低級アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類、ノニオン性界面活性剤のいずれから選ばれる浸透促進剤を含んでなることができる。これら浸透促進剤は、本発明による1, 2-アルキルジオールを0. 5~20wt%の範囲で用いれば基本的には用いる必要はないが、さらなる浸透速度の向上の目的で、少量用いることも可能である。具体的には、低級アルコール類としてエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノールなど、セロソルブ類としてエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなど、カルビトール類としてジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなど、ノニオン性界面活性剤としてサーフィノール61、82、104、440、465、485（以上いずれも商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）、ニッサンノニオンK-211、K-220、P-213、E-215、E-220、S-215、S-220、HS-220、NS-212、NS-220（以上いずれも商品名、日本油脂株式会社製）などが好ましい。このうち、セロソルブ類および/またはカルビトール類を用いる場合、インク全量に対して5wt%以下の

範囲であれば含むことが可能である。この範囲であれば、高温環境下においても、プリンタ部材が劣化しない。

【0053】本発明のインクには、さらに必要に応じてインクジェット記録用水性インクに一般的に用いられている助剤を添加することもできる。

【0054】必要に応じて加える助剤としては、ヒドロトロビー剤、pH調整剤、防カビ剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤等が挙げられる。インクを帯電するインクジェット記録方式に使用する場合は、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウムなどの無機塩類から選ばれる比抵抗調整剤を添加する。

【0055】必要に応じて添加し得るヒドロトロビー剤としては、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等を添加することができる。

#### 【0056】

【実施例】＜カチオン性水溶性ポリマーの調製＞  
（合成例1）

#### ポリビニルアミン塩酸塩の調製

攪拌器、冷却管、窒素ガス導入管、試薬導入口を備えた1, 000mlの4つ口フラスコに、N-ビニルホルムアミド21. 3gと超純水300gを入れ攪拌溶解した。窒素ガスを導入しつつ50℃に昇温した後、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）・2塩酸塩10wt%水溶液を100g入れ、窒素ガス気流下で攪拌しつつ50℃にて8時間保持した後、精製・乾燥して、ポリ（N-ビニルホルムアミド）を得た。

【0057】得られたポリ（N-ビニルホルムアミド）全量と超純水400mlを攪拌器、冷却管、窒素ガス導入管、試薬導入口を備えた2, 000mlの4つ口フラスコに入れ、攪拌溶解した。ここへ1規定塩酸水溶液を400ml徐々に滴下しながら加え、1時間攪拌混合した。そしてフラスコを100℃に昇温しこれを保持しつつ、10時間攪拌混合した。反応後、冷却して精製・乾燥して、ポリビニルアミン塩酸塩を得た。ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約3, 800であった。

#### 【0058】（合成例2）

#### ポリアリルアミン塩酸塩の合成

35%塩酸550g中に、氷冷下5~10℃で攪拌しながらモノアリルアミン286gを滴下した。滴下後、ロータリーエバポレーターによる減圧下にて60℃で水及び塩化水素を除去し、白色結晶を得た。この結晶を減圧下にて80℃で乾燥させ、モノアリルアミン塩酸塩485gを得た。このモノアリルアミン塩酸塩を70%水溶液に調整し、この水溶液50gにラジカル開始剤2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）・2塩酸塩を、モノアリルアミン塩酸塩に対して1モル%の量で溶解させ、35%塩酸25gを追加した。その後60℃下で40



時間静置重合させ、重合終了後、系をアセトン1900g/メタノール100gの混合液に注入し、生じた沈殿をろ過してポリアリルアミン塩酸塩を得た。

【0059】このポリアリルアミン塩酸塩を超純水に溶解して10%水溶液を調製して、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂IRA900

(商品名、オルガノ製)を用いて塩酸を除去して、分子量2,000のポリアリルアミンを得た。

#### 【0060】(合成例3)

ポリジメチルアリルアミン蟻酸塩の調製

35%塩酸550g(5.3モル)中に、氷冷下5~10℃で攪拌しながらモノアリルアミン286g(5モル)を滴下した。滴下後、ロータリーエバポレータにより、減圧下・60℃にて水および塩酸を除去し、白色結晶を得た。この結晶を、減圧下にて80℃で乾燥させ、モノアリルアミン塩酸塩を得た。

【0061】得られたモノアリルアミン塩酸塩から70wt%水溶液を調製し、この水溶液50gに、ラジカル開始剤2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩を0.03モル加え、さらに35%塩酸を25g追加した。その後、60℃下で40時間静置重合させた。重合終了後、系をアセトン(1900g)/メタノール(100g)の混合液に注入し、生じた沈殿を濾過した。このろ過ケーキを超純水に溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA900:オルガノ製)を用いて塩酸を除去し、ポリアリルアミンを得た。ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約600であった。

【0062】このポリアリルアミンの25wt%水溶液100gを30℃に保ちながら、この水溶液に90wt%蟻酸を90g滴下し、次いで35wt%ホルムアルデヒドを83g滴下した。滴下終了後、系を80℃になるまで徐々に昇温した。炭酸ガスが発生してきた。同温度で6時間放置し、気体の発生が止まったことを確認した。反応液をアセトン中に注ぎ、反応物を沈殿させた。沈殿を濾別し、乾燥させて、白色粉末を得た。CHNおよびプロトン-NMRより、ポリジメチルアリルアミンの蟻酸塩であることを確認した。また、ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約1,400であった。

#### 【0063】(合成例4)

フリータイプポリジメチルアリルアミンの調製

合成例3で得たポリジメチルアリルアミン蟻酸塩の白色粉末20gを超純水80gに溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウムでイオン交換したイオン交換樹脂(IRA9\*

<インクの調製>

(実施例1)

\*00:オルガノ製)を用いて蟻酸を除去し、フリータイプのポリジメチルアリルアミンを得た。また、ポリエチレングリコールを標準にしたゲルパーミネーションクロマトグラフィによる分子量は、約900であった。

【0064】<評価方法>実施例および比較例に示す水性インクを、以下の方法で評価した。

【0065】インクジェット記録方式のプリンタとして、MJ-930C(商品名、セイコーエプソン株式会社製)を用いた。また、インクは、5μmフィルターで濾過してから評価に用いた。

【0066】(耐水性)MJ-930Cにインクを充填して、酸性普通紙としてEPP(商品名、セイコーエプソン株式会社製)およびアルカリ性普通紙としてハンマーミルコピープラス(商品名、インターナショナルペーパー社製)上に3.5cm(非記録部)おきに1.5cm幅のフルベタ印刷と文字印刷を行なった。記録物を1時間自然放置した後に、JISL0853水滴下試験にて耐水性を評価した。そして、水滴を滴下した部分の変化を目視で評価した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A(特に良好):記録部に変化が全くない。非記録部にも着色が全くない。

・評価B(良好):非記録部がわずかに着色している場合があるが、記録部には変化がない。

・評価C(限度内):非記録部への着色、あるいは記録部の濃度低下を示す場合がある。

・評価NG(不可):非記録部への着色と記録部の濃度低下が著しく、特に文字が消えてしまつて判読できない場合がある。

【0067】(印刷品質)MJ-930Cにインクを充填して、再生紙としてゼロックスR(商品名、富士ゼロックス株式会社製)上に上記耐水性評価試験と同様な方法で印刷したものを、にじみ具合を目視で観察した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A(良好):にじみが認められない。

・評価B(限度内):ややにじみが認められる。

・評価NG(不可):にじみが著しい。

【0068】(部材安定性)実施例および比較例で調整したインクをMJ-930Cに充填し、それを40℃の環境下で一ヶ月間連続して耐水性評価と同様な印刷を行った。その後室温にして同様な印刷を行ない、印刷画像の乱れ状態を連続印刷前の印刷画像を基準として目視で評価した。その結果を次の基準で評価した。

・評価A(良好):乱れが認められない。

・評価B(限度内):わずかに乱れが認められる。

・評価NG(不可):乱れが著しい。

#### 【0069】

添加量(重量%)

C. 1. ダイレクトブラック32 50 7. 0





(9)

特開 2000-273372

15

16

カチオン性水溶性ポリマー 1	2. 5
1、2-ブタンジオール	6. 0
グリセリン	10. 0
水酸化カリウム	0. 2
超純水	残量

ここで、カチオン性水溶性ポリマー 1 は合成例 1 で合成したポリビニルアミン塩酸塩である。

\*

\* 【0070】

(実施例 2)

C. I. ダイレクトイエロー 50	2. 5
カチオン性水溶性ポリマー 2	1. 5 (固形分換算)
1、2-ペンタンジオール	5. 0
グリセリン	8. 0
ジエチレングリコール	2. 0
超純水	残量

ここで、カチオン性水溶性ポリマー 2 はポリアリルアミンである PAA-10C (商品名、日東紡績株式会社 ※

※製) である。

【0071】

(実施例 3)

C. I. アシッドレッド 13	2. 0
カチオン性水溶性ポリマー 3	4. 0 (固形分換算)
1、2-ヘキサジオール	3. 0
グリセリン	10. 0
トリエチレングリコール	8. 0
マルチオール	2. 0
超純水	残量

ここで、カチオン性水溶性ポリマー 3 はポリエチレンイミンである SP-012 (商品名、株式会社日本触媒製) である。

【0072】 (実施例 4)

C. I. ダイレクトブルー 199	3. 0
カチオン性水溶性ポリマー 4	2. 0

☆30

【0073】

(実施例 5)

C. I. ダイレクトブラック 195	6. 0
カチオン性水溶性ポリマー 5	5. 0 (固形分換算)
1、2-オクタンジオール	5. 0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	3. 0
グリセリン	9. 0
超純水	残量

ここで、カチオン性水溶性ポリマー 5 はジアリルアミンと二酸化硫黄のコポリマーである PAS-A-1 (商品☆

☆名、日東紡績株式会社製) である。

【0074】

(実施例 6)

C. I. ダイレクトイエロー 86	6. 0
カチオン性水溶性ポリマー 6	4. 0 (固形分換算)
1、2-ブタンジオール	8. 0
グリセリン	10. 0
水酸化カリウム	0. 3
超純水	残量

ここで、カチオン性水溶性ポリマー 6 はポリアリルアミン塩酸塩であるダンフィックス 723 (商品名、日東紡◇

◇績株式会社製) である。

【0075】

(実施例 7)

バリファーストブルー 1605	50	4. 0 (固形分換算)
-----------------	----	--------------



カチオン性水溶性ポリマー 7	2. 5
1、2-ヘキサンジオール	4. 0
サーフィノール 465	1. 0
グリセリン	10. 0
水酸化ナトリウム	0. 5
超純水	残量

ここで、バリファーストブルー 1605 はオリエント化学工業株式会社製の商品名である。また、カチオン性水溶性ポリマー 7 は合成例 2 で合成したポリアリルアミン塩酸塩である。また、サーフィノール 465 はエア・ブ \*

\* ロダクツ・アンド・ケミカルズ社製のノニオン性界面活性剤である。  
【0076】

## (実施例 8)

C. 1. アシッドイエロー 23	8. 0
カチオン性水溶性ポリマー 8	5. 0 (固形分換算)
1、2-ペンタンジオール	4. 0
グリセリン	10. 0
トリエチレングリコール	8. 0
サーフィノール 465	1. 0
超純水	残量

ここで、カチオン性水溶性ポリマー 8 はジアリルアミンと二酸化硫黄のコポリマーである PAS-A-5 (商品名、日東紡績株式会社製) である。  
【0077】

## (実施例 9)

C. 1. アシッドブルー 9	7. 0
カチオン性水溶性ポリマー 9	5. 0 (固形分換算)
1、2-デカンジオール	4. 0
グリセリン	10. 0
トリエチレングリコール	5. 0
サーフィノール 465	1. 0
超純水	残量

ここで、カチオン性水溶性ポリマー 9 はポリジアリルアミンである PAS-M-1 (商品名、日東紡績株式会社製) である。

## 【0078】 (実施例 10)

C. 1. ダイレクトレッド 31	3. 0
カチオン性水溶性ポリマー 4	5. 0
1、2-ペンタンジオール	3. 0
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	3. 0
サーフィノール 465	0. 8
グリセリン	10. 0
ジエチレングリコール	5. 0
超純水	残量

## (実施例 11)

## (比較例 1)

C. 1. ダイレクトブルー 199	3. 0
1、2-ペンタンジオール	5. 0
グリセリン	10. 0
ジエチレングリコール	2. 0
サーフィノール 465	0. 8
超純水	残量

比較例 1 の水性インクは、カチオン性水溶性ポリマーが添加されていないインクである。このインクについて、

☆

## 【0080】

## 添加量 (重量%)

3. 0
5. 0
10. 0
2. 0
0. 8
残量

耐水性、印刷品質、部材安定性について評価を行なった。結果は、表 1 に示した通り、部材安定性は問題な

く、また印刷品質も限度内であったが、耐水性は不可であった。

【0081】（比較例2）

C. I. ダイレクトブルー199 3.0  
カチオン性水溶性ポリマー4 2.5  
グリセリン 8.0  
ジェチレングリコール 5.0  
サーフィノール465 0.8  
超純水 残量 \*

\* 比較例2の水性インクは、1, 2-アルキルジオールが添加されていないインクである。このインクについて、耐水性、印刷品質、インクの保存安定性について評価を行なった。結果は、表1に示した通り、部材安定性は問題ないが、印刷品質、およびアルカリ紙上での印刷物における耐水性は限度内であった。

【0082】

【表1】

インク	耐水性		印刷品質	部材安定性
	酸性紙	アルカリ紙		
(実施例)				
1	A	A	A	A
2	A	A	A	A
3	A	A	A	A
4	A	B	A	A
5	A	A	A	A
6	A	A	A	A
7	A	A	A	A
8	A	A	A	A
9	A	A	A	A
10	A	B	A	A
11	A	B	A	A
(比較例)				
1	NG	NG	A	A
2	A	C	B	A
3	A	C	B	NG

【0083】（比較例3）

C. I. ダイレクトブルー199 3.0  
カチオン性水溶性ポリマー4 2.5  
トリエチレングリコールモノブチルエーテル15.0  
グリセリン 10.0  
ジェチレングリコール 3.0  
超純水 残量

比較例3の水性インクは、1, 2-アルキルジオールが添加されていないインクである。このインクについて、耐水性、印刷品質、部材安定性について評価を行なっ ※

※た。結果は、表1に示した通り、印刷品質、およびアルカリ紙上での印刷物における耐水性は限度内であったが、部材安定性は不可であった。

【0084】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、少なくとも、水、着色剤、カチオン性水溶性ポリマー、及び1, 2-アルキルジオールから構成されることにより、印刷物の耐水性、にじみの少ない印刷品質および印刷安定性をもつ信頼性の高い水性インクを提供することが可能になった。

フロントページの続き

(72)発明者 北村 和彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 ☆

☆Fターム(参考) 4J039 AD23 BA14 BA15 BA29 BA30  
BC07 BC09 BC12 BC14 BC15  
BC16 BC19 BC20 BC31 BC33  
BC34 BC35 BC44 BC54 BC56  
BE01 BE03 BE04 BE05 BE06  
BE12 BE22 BE30 CA03 EA15  
EA16 EA17 EA19 EA38 EA44  
EA45 EA47 GA24